

Japanese Patent Laid-Open S62-207789 ✓

Laid-Open : September 12, 1987

Application No. : S61-51213

Filed : March 8, 1986

Title : FACE STRUCTURE OF ALUMINUM NITRIDE SUBSTRATE

Inventor : Satoshi IIO, et al.

Applicant : NGK Spark Plug Co., Ltd.

A face structure of an aluminum nitride substrate comprising a metalized layer on the aluminum nitride substrate and a middle layer formed between the metalized layer and the aluminum nitride substrate, characterized in that the middle layer comprises at least aluminum, nitride and oxide.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-207789

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月12日

C 04 B 41/90
// H 05 K 1/09

7412-4G
6679-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑮ 発明の名称 窒化アルミニウム製基材の表面構造及びその製造法

⑯ 特 願 昭61-51213

⑰ 出 願 昭61(1986)3月8日

⑱ 発 明 者 飯 尾 聡 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑲ 発 明 者 奥 野 晃 康 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑳ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
㉑ 代 理 人 弁理士 足 立 勉

明 細 書

1 発明の名称

窒化アルミニウム製基材の表面構造
及びその製造法

2 特許請求の範囲

1 窒化アルミニウム製基材上に
メタライズ層と、

該メタライズ層と上記窒化アルミニウム製基材
との間に形成された中間層と

を有する窒化アルミニウム製基材の表面構造で
あって、

上記中間層が少なくともアルミニウム、窒素及
び酸素を含むことを特徴とする窒化アルミニウム
製基材の表面構造。

2 上記メタライズ層が、Mo-Mn合金、M
o、Wのいずれかを主成分とする特許請求の範囲
第1項記載の窒化アルミニウム製基材の表面構造。

3 上記中間層の厚さが1~20 μ mである特
許請求の範囲第1項又は第2項記載の窒化アルミ
ニウム製基材の表面構造。

4 窒化アルミニウム製基材表面にメタライズ
層成分を塗布し、

該塗布された窒化アルミニウム製基材を酸化雰
囲気中で200~500℃に加熱処理し、

次いで該加熱処理された窒化アルミニウム製基
材を露点が-35~5℃の非酸化性雰囲気中で1
200~1400℃に加熱することを特徴とする
窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造法。

5 上記メタライズ層成分がMo-Mn合金、
Mo、及びWのいずれかを主成分とする特許請求
の範囲第4項記載の窒化アルミニウム製基材の表
面構造の製造法。

6 上記メタライズ層成分が上記主成分の他に、
Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、V、
Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、
Hf、Ta及びこれらの酸化物、窒化物中から選
ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともその
うちの1種が酸化物である特許請求の範囲第5項
記載の窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造
法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、絶縁基板、ヒートシンク、レーザ用チューブ等に高熱伝導性絶縁材料として使用される窒化アルミニウム焼結体のメタライズに関するものである。

〔従来の技術〕

近年、電子機器の小型化や機能向上に対する要求は極めて大きくなっており、それに伴って半導体は集積密度の向上、多機能化、高速化、高出力化、高信頼化の方向に急速に進歩している。これらに対応して半導体から発生する熱量はますます増加しており、従来の Al_2O_3 基板にかわる放熱能力の大きい基板が要求されるようになってきている。又、その他の分野、例えば各種の熱機関や産業機器等においても高出力化が進んでおり、それに伴って、放熱能力の大きい材料がもとめられている。

この放熱能力の大きい材料、即ち熱伝導性の高い材料としては、ダイヤモンド、立方晶BN（窒化硼素）、SiC（炭化珪素）、BeO（ベリリ

ア）、AlN（窒化アルミニウム）、Si等を用いることができる。しかし、ダイヤモンド、立方晶BNは上記のような用途に利用できる大きさを製造することが困難であり、又、非常に高価である。SiCは半導体であるために電気絶縁性、誘電率等の電気特性が悪く、絶縁材料として使用できない。BeOは電気特性が非常に優れているが、成形時、切削加工時等に発生する粉末が毒性を持つために国内で生産されず、海外から求める必要があるために供給が不安定となるおそれがある。Siは電気特性が悪く、また、機械的強度も小さいので、基板材料としても使用が限られる。AlNは高絶縁性、高絶縁耐圧、低誘電率等の優れた電気特性に加えて、常圧焼結が適用できると言う利点があるが、金属との濡れ性が悪く使用面に金属層を形成したり、又金属との接合が十分出来ないために、未だ高出力用の多層基板やレーザチューブ等は開発されていないのが実状である。

〔問題点を解決するための手段及びその作用〕

本発明は上記問題点を解決するために次の手段

る。

ここで上記窒化アルミニウム製基材は、窒化アルミニウムのみでも、又焼結性の向上等を目的として希土類酸化物（例えばイットリア）又はアルカリ土類酸化物（例えばカルシア）等の、通常、使用される焼結助剤を含んでも良い。

以下第1発明について説明する。

上記メタライズ層は、Mo-Mn合金、Mo、Wのいずれかを主成分とすることが好ましい。

上記中間層は、アルミニウム、窒素及び酸素を含むことが必要であるが、この中の一成分、例えば窒素が含まれないとこの中間層と窒化アルミニウム製基材との接着が不十分となり、又酸素が含まれないとこの中間層とメタライズ層との濡れ性が悪く接着が不十分となる。

又、この中間層の厚みは、 $1\mu m$ 以上であるとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との気密性や結合強度が高く好ましい。さらに、この中間層の厚みが、 $20\mu m$ 以下であると中間層と窒化アルミニウム製基材との熱伝導が高く好ましい。

を採用した。

即ち、第1の発明の要旨は、

窒化アルミニウム製基材上に

メタライズ層と、

該メタライズ層と上記窒化アルミニウム製基材との間に形成された中間層と

を有する窒化アルミニウム製基材の表面構造であって、

上記中間層が少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含むことを特徴とする窒化アルミニウム製基材の表面構造にある。

又、第2の発明の要旨は、

窒化アルミニウム製基材表面にメタライズ層成分を塗布し、

該塗布された窒化アルミニウム製基材を酸化雰囲気中で $200\sim 500^\circ C$ に加熱処理し、

次いで該加熱処理された窒化アルミニウム製基材を露点が $-35\sim -5^\circ C$ の非酸化性雰囲気中で $1200\sim 1400^\circ C$ に加熱することを特徴とする窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造法にあ

特に中間層の厚みが、3～10 μ mであると接着強度、熱伝導が共に高くより好ましい。尚、中間層はアルミニウム、窒素及び酸素以外に上記メタライズ層に含まれる成分、例えばMn、Si等を含んでもよい。

以下第2発明について説明する。

上記メタライズ層成分は、Mo-Mn合金、Mo、Wのいずれかを主成分とすることが好ましく、更に上記メタライズ層成分に加えて、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、V、Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、窒化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物を活性成分として含むとより好ましい。

酸化雰囲気中200～500℃の加熱処理は、後述の非酸化性雰囲気での加熱の前処理であって、非酸化性雰囲気での反応を促進する。この温度が200℃より低いと反応の促進効果が不十分であり非酸化性雰囲気下で十分な反応がおきず、500℃より高いと上記メタライズ層成分が酸化して

アルミニウム製基材の表面構造における窒化アルミニウム製基材とメタライズ層との接着が不十分であり、またメタライズ層成分が蒸発しはじめ良好なメタライズ層を形成できない。

又、窒化アルミニウム製基材の表面粗度が1.5 μ m以下であるとより強固な結合が得られる。
〔発明の効果〕

第1発明の窒化アルミニウム製基材の表面構造は、メタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間に、少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含む中間層を有することにより、メタライズ層と窒化アルミニウム製基材との強固な接合を可能とした。そのため、従来困難であった熱伝導率、電気特性に優れた性質を持つ窒化アルミニウム製基材を電子機器や各種の産業機器部品に使用することが可能となった。

第2発明の窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造法は、メタライズ層成分を塗布された窒化アルミニウム製基材を、酸化雰囲気中200～500℃と、露点-35～5℃の非酸化性雰囲気中

接着強度が不十分となる。

非酸化性雰囲気中1200～1400℃の加熱は、雰囲気中の露点が-35℃より低いと雰囲気中に酸素の供給源としての水分が少なすぎて、反応によって生成する中間層に酸素がメタライズ層成分だけからしか供給されず、その結果メタライズ層成分中のMo、W等と上記活性成分との反応が起こり好ましくない化合物、例えばMoとSiO₂との反応によるMo₃Siをつくってしまう。

一方、上記露点が5℃より高いと雰囲気中に酸素の供給源としての水分が多すぎて、窒化アルミニウム製基材が激しく酸化され窒化アルミニウム本来の性能が損なわれる。

又、上記温度が1200℃より低いと十分な反応が起きず、製造された窒化アルミニウム製基材の表面構造における窒化アルミニウム製基材とメタライズ層との接着が不十分である。逆に、上記温度が1400℃より高いと、上記反応によって形成される中間層の成分が酸化物のみとなり、即ち窒素が存在しなくなるので、製造された窒化ア

1200～1400℃との2段階の加熱によって焼成することにより、上記の如く優れた性質を有する第1発明の窒化アルミニウム製基材の表面構造を製造することを可能とした。

〔実施例〕

本発明の実施例について説明する。

第1実施例

本実施例は、平均結晶粒径10 μ m、表面粗度0.7 μ m Raの板状窒化アルミニウム製基材に、Mo:80重量%、Mn:10重量%、SiO₂:10重量%のペースト状メタライズ層成分を厚さ約20 μ mで塗布し乾燥後、空気中において300℃で1時間加熱処理し、その後アンモニア分解ガス中において1300℃、第1表に示す露点で1時間焼成して試料とした。

上記試料は次ぎに述べる方法によって、メタライズ層の厚み(μ m)、メタライズ層を形成する成分、中間層の厚み(μ m)、中間層を形成する成分、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定した。測定結果は第1表に示す。

メタライズ層の厚み：上記試料を破断し、その破断面から走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製JSM840型）によって測定した。

メタライズ層を形成する成分：上記試料のメタライズ層のX線回折から求めた。

中間層の厚み及び中間層を形成する成分：上記試料を破断し、その破断面から走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製JSM840型）およびX線マイクロプローブアナリシス（日本電子株式会社製JXA733型）によって測定した。

耐熱テスト：上記試料のメタライズ層に電解NiメッキによりNi層を2～5μmの厚さに形成し850℃で10分間シンターした後、Auメッキを重ねて施す。ついで空气中450℃5分間の加熱後、鉄板上で冷却し、上記メッキ層の剥離を観察する。

ピール強度：上記試料のメタライズ層に電解NiメッキによりNi層を2～5μmの厚さに形成し850℃で10分間シンターした後、共晶銀ローをもちいて1×1mmのコバル（コバルトと鉄

を含むニッケル合金）板を930℃、5分間でロー付けし、上記コバル板に接合されたリード線を接着面に対して垂直方向に向かって0.5mm/secの速度で引っ張り、上記コバル板が強化アルミニウム製基材から剥離したときの強度をピール強度として測定した。

第1表

試料 No.	露点	メタライズ層		中間層		耐熱 テスト	ピール 強度
		厚さ	成分	厚さ	成分		
A-1	-40	5	Mo+ Mo ₂ Si	2	Al, Si, O, Mn, N	×	0.4
A-2	-30	7	Mo	3	"	○	1.5
A-3	-20	11	"	5	"	○	1.8
A-4	-10	13	"	6	"	○	2.3
A-5	0	16	"	13	"	○	2.0
A-6	10	18	"	16	Al, Si, O, Mn	×	0.9
A-7	20	18	"	21	"	×	0.5

注) メタライズ層の厚みの単位は(μm)、中間層の厚みの単位は(μm)、ピール強度の単位は(Kg/mm²)である。

第1表から次の事がわかった。

① 試料No. A-1のように、露点が-35℃より低いとメタライズ層成分がMo₂Siの如く好ましくない化合物が生成し、耐熱性、ピール強度が悪化する。

② 試料No. A-6～7のように、露点が5℃より高いと中間層に窒素が含まれなく、耐熱性、ピール強度が悪化する。

尚、メタライズ層中のMn、SiO₂はX線回折で検出されない事から非晶質となつていられる。

第2実施例

本実施例は、アンモニア分解ガス中において露点-20℃、第2表に示す温度で1時間焼成した以外は、第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、メタライズ層の厚み(μm)、メタライズ層を形成する成分、中間層の厚み(μm)、中間層を形成する成分、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定した。測定結果は第2表に示

す。

第2表

試料 No.	温度	メタライズ層		中間層		耐熱 テスト	ピール 強度
		厚さ	成分	厚さ	成分		
B-1	1150	19	Mo	<1		×	0.5
B-2	1200	16	"	3	Al, Si, O, Mn, N	○	1.5
B-3	1250	13	"	5	"	○	1.7
B-4	1300	11	"	5	"	○	1.8
B-5	1350	7	"	6	"	○	2.1
B-6	1400	4	"	7	"	○	1.6
B-7	1450	<3	"	9	Al, Si, O, Mn	×	0.3

注) メタライズ層の厚みの単位は(μm)、中間層の厚みの単位は(μm)、
ピール強度の単位は(Kg/mm²)である。

第2表から次の事がわかった。

③ 試料No. B-1のように、非酸化性雰囲気下における加熱温度が1200℃より低いとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間で十分な反応がおきない。そのため、中間層の厚さが1μmより薄くなり、耐熱性、ピール強度が悪化する。

④ 試料No. B-7のように、非酸化性雰囲気下における加熱温度が1400℃より高いとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間で形成される中間層の成分が酸化物のみとなる。そのため、耐熱性、ピール強度が悪化する。又、メタライズ層成分が蒸発を始め十分なメタライズ層が形成出来ない。

第3実施例

本実施例は、板状窒化アルミニウム製基材に、第3表に示す活性成分としてSiO₂を含むペースト状メタライズ層成分を厚さ約20μmで塗布した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。尚、第3表のメタライズ層成分中のMo-Mnは、

Mo:Mnが8:1である。又、Mo-MnとSiO₂との比は重量%である。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定し、下記の方法によって形成されたメタライズ層の面積抵抗を測定した。測定結果は第3表に示す。

面積抵抗：幅1mm、長さ30mmに形成されたメタライズ層パターンの電気抵抗を四端子法により測定し下式により算出した。

$$\text{面積抵抗 } \rho' = R \cdot W / L$$

ここで R：四端子法により測定された電気抵抗
(mΩ)

W：上記メタライズ層パターンの幅
(mm)

L：上記メタライズ層パターンの長さ
(mm)

第3表から次の事がわかった。

⑤ 試料No. C-2~5のように、メタライズ層中の活性成分(SiO_2)が3~30重量%であるとピール強度、耐熱性に優れると共にメタライズ層の電気伝導性が優れた表面精造となる。

第4実施例

本実施例は、板状窒化アルミニウム製基材に、第4表に示すペースト状メタライズ層成分を厚さ約 $20\mu\text{m}$ で塗布した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。尚、第4表のメタライズ層成分中のMo-Mnは、Mo:Mnが8:1である。又、Mo-Mn、Mo、Wと活性成分との比は重量%である。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm^2)について測定した。測定結果は第4表に示す。

第4表

試料 No.	メタライズ層成分			中間層 厚さ	耐熱 テスト	ピール 強度
	Mo-Mn	活性成分	添加量			
D-1	90	MgO	10	6	○	1.9
D-2	90	Al ₂ O ₃	10	4	○	1.7
D-3	90	SiO ₂	10	5	○	1.8
D-4	90	CaO	10	7	○	2.0
D-5	90	TiO ₂	10	5	○	1.7
D-6	90	V ₂ O ₅	10	4	○	1.8
D-7	90	Cr ₂ O ₃	10	3	○	1.5
D-8	90	MnO	10	6	○	2.1
D-9	90	SrO	10	4	○	1.8
D-10	90	Y ₂ O ₃	10	4	○	1.9
D-11	90	ZrO ₂	10	3	○	1.5
D-12	90	Nb ₂ O ₅	10	6	○	2.0
D-13	90	MoO ₃	10	5	○	1.8
D-14	90	BaO	10	4	○	1.9
D-15	90	HfO ₂	10	3	○	1.5
D-16	90	Ta ₂ O ₅	10	5	○	1.9
D-17	90	B ₂ O ₃ /AlN	5/5	4	○	1.5
D-18	90	La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	5/5	5	○	1.6
D-19	90	SiO ₂ /Si ₃ N ₄	5/5	7	○	2.2
D-20	90	Y ₂ O ₃ /Al	5/5	6	○	1.9
D-21	90	AlN/SiO ₂	5/5	4	○	1.9
D-22	90	TiN/Al ₂ O ₃	5/5	5	○	2.0
D-23	Mo 90	SiO ₂	10	4	○	1.7
D-24	W 90	SiO ₂	10	2	○	1.4

注) Mo-Mnと活性成分の添加量の単位は(重量%)、
中間層の厚みの単位は(μm)、
ピール強度の単位は(Kg/mm^2)である。

第4表から次ぎのことがわかった。

⑥ 試料No. D-1~24のように、メタライズ層成分が、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、V、Ti、Zr、Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、窒化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物であると、耐熱性、ピール強度に優れた表面精造となる。

第5実施例

本実施例は、平均結晶粒径 $10\mu\text{m}$ 、第5表に示す表面粗度の板状窒化アルミニウム製基材に、Mo:80重量%、Mn:10重量%、 SiO_2 :10重量%のペースト状メタライズ層成分を厚さ約 $20\mu\text{m}$ で塗布した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm^2)について測定した。測定結果は第5表に示す。

第5表から次ぎのことがわかった。

⑦ 試料No. E-1~4のように、窒化アルミニウム製基材の表面粗度が $1.5\mu\text{m}$ 以下であるとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との結合が、より強固であり、耐熱性、ピール強度に優れたものとなる。

第6実施例

本実施例は、空気中において第6表に示す温度で1時間加熱処理し、その後露点 -20°C のアンモニア分解ガス中において 1300°C で1時間焼成した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、中間層を形成する成分、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm^2)について測定した。測定結果は第6表に示す。

第5表

試料 No.	表面粗度	耐熱 テスト	ピール 強度
E-1	0.1	○	2.3
E-2	0.4	○	2.1
E-3	0.7	○	1.8
E-4	1.5	○	1.5
E-5	2.0	×	0.3

注) 表面粗度の単位は(μmRa)、
中間層の厚みの単位は(μm)、
ピール強度の単位は(Kg/mm^2)である。

第6表

試料 No.	温度	中間層		耐熱 テスト	ピール 強度
		厚さ	成分		
P-1	100	<1	Al, Si, O, Mn, N	×	0.7
P-2	200	3	"	○	1.5
P-3	300	5	"	○	1.8
P-4	400	6	"	○	1.7
P-5	500	8	"	○	1.5
P-6	600	9	Al, Si, O, Mn	×	0.5

注) 温度の単位は($^{\circ}\text{C}$)、中間層の厚みの単位は(μm)、
ピール強度の単位は(Kg/mm^2)である。

第6表から次の事がわかった。

⑧ 試料No. P-1のように、酸化性雰囲気下における加熱温度が 200°C より低いとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間で十分な反応がおきない。そのため、中間層の厚さが $1\mu\text{m}$ より薄くなり、耐熱性、ピール強度が悪化する。

⑨ 試料No. P-6のように、酸化性雰囲気下における加熱温度が 500°C より高いとメタライズ層成分が酸化し、又メタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間で形成される中間層の成分も酸化物のみとなる。そのため、耐熱性、ピール強度が悪化する。

即ち、上記①~⑨から分かるように窒化アルミニウム製基材の表面構造が熱伝導率、電気特性に優れた性質を持つためには、中間層が少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含むことが必要である。

又、そのような窒化アルミニウム製基材の表面構造を製造するには、メタライズ層成分を塗布された窒化アルミニウム製基材を、酸化雰囲気中2

特開昭62-207789(8)

手続補正書(自発)

昭和61年4月15日

00~500℃と、露点-35~5℃の非酸化性雰囲気中1200~1400℃との2段階の加熱によって焼成することが必要である。

代理人 弁理士 足立 勉

特許庁長官 平賀 道郎 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第51213号

2. 発明の名称

窒化アルミニウム製基材の表面構造及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
氏名(名称) (454)日本特殊陶業株式会社
代表者 鈴木 孝一

4. 代理人

住所 〒460 名古屋市中区錦二丁目9番27号
名古屋繊維ビル
氏名 (8250) 弁理士 足立 勉

5. 補正の対象

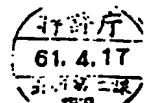
明細書全文 自発

6. 補正の内容

(1) 明細書全文を別紙の如く補正する。

以上

方ハ
署長



全文訂正明細書

1 発明の名称

窒化アルミニウム製基材の表面構造
及びその製造法

2 特許請求の範囲

1 窒化アルミニウム製基材上に
メタライズ層と、

該メタライズ層と上記窒化アルミニウム製基材
との間に形成された中間層と

を有する窒化アルミニウム製基材の表面構造で
あって、

上記中間層が少なくともアルミニウム、窒素及
び酸素を含むことを特徴とする窒化アルミニウム
製基材の表面構造。

2 上記メタライズ層が、Mo-Mn合金、Mo、
Wのいずれかを主成分とする特許請求の範囲
第1項記載の窒化アルミニウム製基材の表面構造。

3 上記中間層の厚さが1~20μmである特
許請求の範囲第1項又は第2項記載の窒化アルミ
ニウム製基材の表面構造。

4 窒化アルミニウム製基材表面にメタライズ
層成分を塗布し、

該塗布された窒化アルミニウム製基材を酸化雰
囲気中で200~500℃に加熱処理し、

次いで該加熱処理された窒化アルミニウム製基
材を露点-35~5℃の非酸化性雰囲気中で1
200~1400℃に加熱することを特徴とする
窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造法。

5 上記メタライズ層成分がMo-Mn合金、
Mo、及びWのいずれかを主成分とする特許請求
の範囲第4項記載の窒化アルミニウム製基材の表
面構造の製造法。

6 上記メタライズ層成分が上記主成分の他に、
Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、V、
Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、
Hf、Ta及びこれらの酸化物、窒化物中から選
ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともその
うちの1種が酸化物である特許請求の範囲第5項
記載の窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造
法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、絶縁基板、ヒートシンク、レーザ用チューブ等に高熱伝導性絶縁材料として使用される窒化アルミニウム焼結体のメタライズに関するものである。

〔従来の技術〕

近年、電子機器の小型化や機能向上に対する要求は極めて大きくなっており、それに伴って半導体は集積密度の向上、多機能化、高速化、高出力化、高信頼化の方向に急速に進展している。これらに対応して半導体から発生する熱量はますます増加しており、従来の Al_2O_3 基板にかわる放熱能力の大きい基板が要求されるようになってきている。又、その他の分野、例えば各種の熱機関や産業機器等においても高出力化が進んでおり、それに伴って、放熱能力の大きい材料がもとめられている。

この放熱能力の大きい材料、即ち熱伝導性の高い材料としては、ダイヤモンド、立方晶BN（窒化硼素）、SiC（炭化硅素）、BeO（ベリリ

を採用した。

即ち、第1の発明の要旨は、

窒化アルミニウム製基材上に
メタライズ層と、

該メタライズ層と上記窒化アルミニウム製基材との間に形成された中間層と

を有する窒化アルミニウム製基材の表面構造であって、

上記中間層が少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含むことを特徴とする窒化アルミニウム製基材の表面構造にある。

又、第2の発明の要旨は、

窒化アルミニウム製基材表面にメタライズ層成分を塗布し、

該塗布された窒化アルミニウム製基材を酸化雰囲気中で200～500℃に加熱処理し、

次いで該加熱処理された窒化アルミニウム製基材を露点が-35～5℃の非酸化性雰囲気中で1200～1400℃に加熱することを特徴とする窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造法にあ

る。A1N（窒化アルミニウム）、Si等をあげることができる。しかし、ダイヤモンド、立方晶BNは上記のような用途に利用できる大きさを製造することが困難であり、又、非常に高価である。SiCは半導体であるために電気絶縁性、誘電率等の電気特性が悪く、絶縁材料として使用できない。BeOは電気特性が非常に優れているが、成形時、切削加工時等に発生する粉末が毒性を持つために国内で生産されず、海外から求める必要があるために供給が不安定となるおそれがある。Siは電気特性が悪く、また、機械的強度も小さいので、基板材料としても使用が限られる。A1Nは高絶縁性、高絶縁耐圧、低誘電率等の優れた電気特性に加えて、常圧焼結が適用できると言う利点があるが、金属との濡れ性が悪く使用面に金属層を形成したり、又金属との接合が十分出来ないために、未だ高出力用の多層基板やレーザチューブ等は開発されていないのが実状である。

〔問題点を解決するための手段及びその作用〕

本発明は上記問題点を解決するために次の手段

る。

ここで上記窒化アルミニウム製基材は、窒化アルミニウムのみでも、又焼結性の向上等を目的として希土類酸化物（例えばイットリア）又はアルカリ土類酸化物（例えばカルシア）等の、通常、使用される焼結助剤を含んでも良い。

以下第1発明について説明する。

上記メタライズ層は、Mo-Mn合金、Mo、Wのいずれかを主成分とすることが好ましい。

上記中間層は、アルミニウム、窒素及び酸素を含むことが必要であるが、この中の一成分、例えば窒素が含まれないとこの中間層と窒化アルミニウム製基材との接着が不十分となり、又酸素が含まれないとこの中間層とメタライズ層との濡れ性が悪く接着が不十分となる。

又、この中間層の厚みは、1μm以上であるとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との気密性や結合強度が高く好ましい。さらに、この中間層の厚みが、20μm以下であると中間層と窒化アルミニウム製基材との熱伝導が高く好ましい。

特に中間層の厚みが、 $3\sim 10\mu\text{m}$ であると接着強度、熱伝導が共に高くより好ましい。尚、中間層はアルミニウム、窒素及び酸素以外に上記メタライズ層に含まれる成分、例えばMn、Si等を含んでもよい。

以下第2発明について説明する。

上記メタライズ層成分は、Mo-Mn合金、Mo、Wのいずれかを主成分とすることが好ましく、更に上記メタライズ層成分に加えて、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、V、Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、窒化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物を活性成分として含むとより好ましい。

酸化雰囲気中 $200\sim 500^\circ\text{C}$ の加熱処理は、後述の非酸化性雰囲気での加熱の前処理であって、非酸化性雰囲気での反応を促進する。この温度が 200°C より低いと反応の促進効果が不十分であり非酸化性雰囲気下で十分な反応がおきず、 500°C より高いと上記メタライズ層成分が酸化して

アルミニウム製基材の表面構造における窒化アルミニウム製基材とメタライズ層との接着が不十分であり、またメタライズ層成分が蒸発しはじめ良好なメタライズ層を形成できない。

又、窒化アルミニウム製基材の表面粗度が $1.5\mu\text{m}$ 以下であるとより強固な結合が得られる。

〔発明の効果〕

第1発明の窒化アルミニウム製基材の表面構造は、メタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間に、少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含む中間層を有することにより、メタライズ層と窒化アルミニウム製基材との強固な接合を可能とした。そのため、従来困難であった熱伝導率、電気特性に優れた性質を持つ窒化アルミニウム製基材を電子機器や各種の産業機器部品に使用することが可能となった。

第2発明の窒化アルミニウム製基材の表面構造の製造法は、メタライズ層成分を塗布された窒化アルミニウム製基材を、酸化雰囲気中 $200\sim 500^\circ\text{C}$ と、露点 $-35\sim 5^\circ\text{C}$ の非酸化性雰囲気中

接着強度が不十分となる。

非酸化性雰囲気中 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ の加熱は、雰囲気中の露点が -35°C より低いと雰囲気中に酸素の供給源としての水分が少なすぎて、反応によって生成する中間層に酸素がメタライズ層成分だけからしか供給されず、その結果メタライズ層成分中のMo、W等と上記活性成分との反応が起こり好ましくない化合物、例えばMoとSiO₂との反応によるMo₂Siをつくってしまう。

一方、上記露点が 5°C より高いと雰囲気中に酸素の供給源としての水分が多すぎて、窒化アルミニウム製基材が激しく酸化され窒化アルミニウム本来の性能が損なわれる。

又、上記温度が 1200°C より低いと十分な反応が起きず、製造された窒化アルミニウム製基材の表面構造における窒化アルミニウム製基材とメタライズ層との接着が不十分である。逆に、上記温度が 1400°C より高いと、上記反応によって形成される中間層の成分が酸化物のみとなり、即ち窒素が存在しなくなるので、製造された窒化ア

$1200\sim 1400^\circ\text{C}$ との2段階の加熱によって焼成することにより、上記の如く優れた性質を有する第1発明の窒化アルミニウム製基材の表面構造を製造することを可能とした。

〔実施例〕

本発明の実施例について説明する。

第1実施例

本実施例は、平均結晶粒径 $10\mu\text{m}$ 、表面粗度 $0.7\mu\text{mRa}$ の板状窒化アルミニウム製基材に、Mo:80重量%、Mn:10重量%、SiO₂:10重量%のペースト状メタライズ層成分を厚さ約 $20\mu\text{m}$ で塗布し乾燥後、空気中において 300°C で1時間加熱処理し、その後アンモニア分解ガス中において 1300°C 、第1表に示す露点で1時間焼成して試料とした。

上記試料は次ぎに述べる方法によって、メタライズ層の厚み(μm)、メタライズ層を形成する成分、中間層の厚み(μm)、中間層を形成する成分、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm^2)について測定した。測定結果は第1表に示す。

メタライズ層の厚み：上記試料を破断し、その破断面から走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製JSM840型）によって測定した。

メタライズ層を形成する成分：上記試料のメタライズ層のX線回折から求めた。

中間層の厚み及び中間層を形成する成分：上記試料を破断し、その破断面から走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製JSM840型）およびX線マイクロプローブアナリシス（日本電子株式会社製JXA733型）によって測定した。

耐熱テスト：上記試料のメタライズ層に電解NiメッキによりNi層を2～5 μ mの厚さに形成し850℃で10分間シンターした後、Auメッキを重ねて施す。ついで空气中450℃5分間の加熱後、鉄板上で冷却し、上記メッキ層の剥離を観察する。観察結果は表中に、剥離しなかった試料を○、剥離した試料を×として記した。

ピール強度：上記試料のメタライズ層に電解NiメッキによりNi層を2～5 μ mの厚さに形成し850℃で10分間シンターした後、共晶銀口

一をもちいて1×1mmのコパール（コバルトと鉄を含むニッケル合金）板を930℃、5分間でロー付けし、上記コパール板に接合されたリード線を接着面に対して垂直方向に向かって0.5mm/secの速度で引っ張り、上記コパール板が窒化アルミニウム製基材から剥離したときの強度をピール強度として測定した。

第1表

試料 No.	露点	メタライズ層		中間層		耐熱 テスト	ピール 強度
		厚さ	成分	厚さ	成分		
A-1	-40	5	Mo+ Mo ₂ Si	2	Al, Si, O, Mn, N	×	0.4
A-2	-30	7	Mo	3	"	○	1.5
A-3	-20	11	"	5	"	○	1.8
A-4	-10	13	"	6	"	○	2.3
A-5	0	16	"	13	"	○	2.0
A-6	10	18	"	16	Al, Si, O, Mn	×	0.9
A-7	20	18	"	21	"	×	0.5

注) メタライズ層の厚みの単位は(μ m)、中間層の厚みの単位は(μ m)、ピール強度の単位は(Kg/mm²)である。

第1表から次の事がわかった。

① 試料No. A-1のように、露点が-35℃より低いとメタライズ層成分がMo₂Siの如く好ましくない化合物が生成し、耐熱性、ピール強度が悪化する。

② 試料No. A-6～7のように、露点が5℃より高いと中間層に窒素が含まれなく、耐熱性、ピール強度が悪化する。

尚、メタライズ層中のMn、SiO₂はX線回折で検出されない事から非晶質となっていると思われる。

第2実施例

本実施例は、アンモニア分解ガス中において露点-20℃、第2表に示す温度で1時間焼成した以外は、第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、メタライズ層の厚み(μ m)、メタライズ層を形成する成分、中間層の厚み(μ m)、中間層を形成する成分、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm²)について測定した。測定結果は第2表に示

す。

第2表

試料 No.	温度	メタライズ層		中間層		耐熱 テスト	ピール 強度
		厚さ	成分	厚さ	成分		
B-1	1150	19	Mo	<1		×	0.5
B-2	1200	16	"	3	Al, Si, O, Mn, N	○	1.5
B-3	1250	13	"	5	"	○	1.7
B-4	1300	11	"	5	"	○	1.8
B-5	1350	7	"	6	"	○	2.1
B-6	1400	4	"	7	"	○	1.6
B-7	1450	<3	"	9	Al, Si, O, Mn	×	0.3

注) メタライズ層の厚みの単位は (μm)、中間層の厚みの単位は (μm)、
ピール強度の単位は (Kg/mm^2) である。

第2表から次の事がわかった。

③ 試料No. B-1のように、非酸化性雰囲気下における加熱温度が1200℃より低いとメタライズ層と酸化アルミニウム製基材との間で十分な反応がおきない。そのため、中間層の厚さが1 μm より薄くなり、耐熱性、ピール強度が悪化する。

④ 試料No. B-7のように、非酸化性雰囲気下における加熱温度が1400℃より高いとメタライズ層と酸化アルミニウム製基材との間で形成される中間層の成分が酸化物のみとなる。そのため、耐熱性、ピール強度が悪化する。又、メタライズ層成分が蒸発を始め十分なメタライズ層が形成出来ない。

第3実施例

本実施例は、板状酸化アルミニウム製基材に、第3表に示す活性成分としてSiO₂を含むペースト状メタライズ層成分を厚さ約20 μm で塗布した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。尚、第3表のメタライズ層成分中のMo-Mnは、

Mo:Mnが8:1である。又、Mo-MnとSiO₂との比は重量%である。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み (μm)、耐熱テスト及びピール強度 (Kg/mm^2) について測定し、下記の方法によって形成されたメタライズ層の面積抵抗を測定した。測定結果は第3表に示す。

面積抵抗: 幅1mm、長さ30mmに形成されたメタライズ層パターンの電気抵抗を四端子法により測定し下式により算出した。

$$\text{面積抵抗 } \rho' = R \cdot W / L$$

ここで R: 四端子法により測定された電気抵抗
($\text{m}\Omega$)

W: 上記メタライズ層パターンの幅
(mm)

L: 上記メタライズ層パターンの長さ
(mm)

第3表から次の事がわかった。

⑤ 試料No. C-2~5のように、メタライズ層中の活性成分(SiO_2)が3~30重量%であるとピール強度、耐熱性に優れると共にメタライズ層の電気伝導性が優れた表面構造となる。

第4実施例

本実施例は、板状窒化アルミニウム製基材に、第4表に示すペースト状メタライズ層成分を厚さ約20 μm で塗布した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。尚、第4表のメタライズ層成分中のMo-Mnは、Mo:Mnが8:1である。又、Mo-Mn、Mo、Wと活性成分との比は重量%である。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み(μm)、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm^2)について測定した。測定結果は第4表に示す。

第4表

試料 No.	メタライズ層成分			中間層 厚さ	耐熱 テスト	ピール 強度
	Mo-Mn	活性成分	添加量			
D-1	90	MgO	10	6	○	1.9
D-2	90	Al_2O_3	10	4	○	1.7
D-3	90	SiO_2	10	5	○	1.8
D-4	90	CaO	10	7	○	2.0
D-5	90	TiO_2	10	5	○	1.7
D-6	90	V_2O_5	10	4	○	1.8
D-7	90	Cr_2O_3	10	3	○	1.5
D-8	90	MnO	10	6	○	2.1
D-9	90	SnO	10	4	○	1.8
D-10	90	Y_2O_3	10	4	○	1.9
D-11	90	ZrO_2	10	3	○	1.5
D-12	90	Nb_2O_5	10	6	○	2.0
D-13	90	MoO_3	10	5	○	1.8
D-14	90	BaO	10	4	○	1.9
D-15	90	HfO_2	10	3	○	1.5
D-16	90	Ta_2O_5	10	5	○	1.9
D-17	90	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{AlN}$	5/5	4	○	1.5
D-18	90	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	5/5	5	○	1.6
D-19	90	$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	5/5	7	○	2.2
D-20	90	$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}$	5/5	6	○	1.9
D-21	90	AlN/SiO_2	5/5	4	○	1.9
D-22	90	$\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5/5	5	○	2.0
D-23	Mo 90	SiO_2	10	4	○	1.7
D-24	W 90	SiO_2	10	2	○	1.4

注) Mo-Mnと活性成分の添加量の単位は(重量%)、
中間層の厚みの単位は(μm)、
ピール強度の単位は(Kg/mm^2)である。

第4表から次ぎのことがわかった。

⑥ 試料No. D-1~24のように、メタライズ層成分が、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、V、Ti、Zr、Cr、Nb、Mo、Mn、B、Al、Si、La、Hf、Ta及びこれらの酸化物、窒化物中から選ばれた1種又は2種以上を含み、少なくともそのうちの1種が酸化物であると、耐熱性、ピール強度に優れた表面構造となる。

第5実施例

本実施例は、平均結晶粒径10 μm 、第5表に示す表面粗度の板状窒化アルミニウム製基材に、Mo:80重量%、Mn:10重量%、 SiO_2 :10重量%のペースト状メタライズ層成分を厚さ約20 μm で塗布した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、耐熱テスト及びピール強度(Kg/mm^2)について測定した。測定結果は第5表に示す。

第5表

試料 No.	表面粗度	耐熱 テスト	ピール 強度
E-1	0.1	○	2.3
E-2	0.4	○	2.1
E-3	0.7	○	1.8
E-4	1.5	○	1.5
E-5	2.0	×	0.3

注) 表面粗度の単位は (μmRa)、
ピール強度の単位は (Kg/mm^2) である。

第5表から次ぎのことがわかった。

⑦ 試料No. E-1~4のように、窒化アルミニウム製基材の表面粗度が $1.5\mu\text{m}$ 以下であるとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との結合が、より強固であり、耐熱性、ピール強度に優れたものとなる。

第6実施例

本実施例は、空気中において第6表に示す温度で1時間加熱処理し、その後露点 -20°C のアンモニア分解ガス中において 1300°C で1時間焼成した以外は第1実施例と同様にして試料を作成した。

上記試料は第1実施例と同様の方法によって、中間層の厚み (μm)、中間層を形成する成分、耐熱テスト及びピール強度 (Kg/mm^2) について測定した。測定結果は第6表に示す。

第6表

試料 No.	温度	中間層		耐熱 テスト	ピール 強度
		厚さ	成分		
F-1	100	<1	Al, Si, O, Mn, N	×	0.7
F-2	200	3	"	○	1.5
F-3	300	5	"	○	1.8
F-4	400	6	"	○	1.7
F-5	500	8	"	○	1.5
F-6	600	9	Al, Si, O, Mn	×	0.5

注) 温度の単位は ($^\circ\text{C}$)、中間層の厚みの単位は (μm)、
ピール強度の単位は (Kg/mm^2) である。

第6表から次の事がわかった。

⑧ 試料No. F-1のように、酸化性雰囲気における加熱温度が 200°C より低いとメタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間で十分な反応がおきない。そのため、中間層の厚さが $1\mu\text{m}$ より薄くなり、耐熱性、ピール強度が悪化する。

⑨ 試料No. F-6のように、酸化性雰囲気における加熱温度が 500°C より高いとメタライズ層成分が酸化し、又メタライズ層と窒化アルミニウム製基材との間で形成される中間層の成分も酸化物のみとなる。そのため、耐熱性、ピール強度が悪化する。

即ち、上記⑦~⑨から分かるように窒化アルミニウム製基材の表面構造が熱伝導率、電気特性に優れた性質を持つためには、中間層が少なくともアルミニウム、窒素及び酸素を含むことが必要である。

又、そのような窒化アルミニウム製基材の表面構造を製造するには、メタライズ層成分を塗布された窒化アルミニウム製基材を、酸化雰囲気中2

00～500℃と、露点-35～5℃の非酸化性
雰囲気中1200～1400℃との2段階の加熱
によって焼成することが必要である。

代理人 弁理士 足立 勉